

Process for regenerating packaging materials.**Publication number:** DE4214527**Publication date:** 1994-01-20**Inventor:** THOME ROLAND DR (DE); UNGER BALDUR DR (DE);
GRUBER PETER (DE); TISLER ARNO DR (DE);
SCHUBERT JUERGEN (DE)**Applicant:** VAW VER ALUMINIUM WERKE AG (DE)**Classification:****- international:** *B29B17/02; C08J11/08; C10G1/00; B29B17/02;*
C08J11/00; C10G1/00; (IPC1-7): B09B3/00; B29B17/02;
*C08J11/08; C10G55/04; D21B1/12; D21C5/02***- European:** B29B17/02; C08J11/08; C10G1/00B**Application number:** DE19924214527 19920507**Priority number(s):** DE19924214527 19920507**Also published as:**

EP0568791 (A)

EP0568791 (A)

EP0568791 (B)

Report a data error he

Abstract not available for DE4214527

Abstract of corresponding document: **EP0568791**

The invention relates to a process for recycling packaging materials containing one or more synthetic polymers and/or metal and/or natural polymers, with dissolution of the synthetic polymer component in a solvent and recovery of soluble and insoluble packaging constituents. The object of the present invention is to develop an inexpensive and environmentally friendly process for recycling packaging materials containing one or more synthetic polymers and/or metals and/or natural polymers, in particular packaging composites. The disadvantages of the known processes are to be substantially avoided. In particular, the synthetic polymer component should be separated off in a manner suitable for recycling. The other components in packaging composites, such as the natural polymers present in cardboard (board) and paper, in particular cellulose, and metal, in particular aluminium, are likewise to be obtained entirely as individual components suitable for material recycling. This object is achieved according to the invention by a process in which the packaging materials to be recycled are treated with a solvent comprising aliphatic naphthenic or aromatic hydrocarbons, hydrogenated products thereof or a mixture thereof. The solvent treatment is carried out until the synthetic polymer component has dissolved. The treatment temperature is between 0 and 500 DEG C. The solvents employed are, particularly, boiling fractions from primary and secondary petroleum refining whose boiling limits are in the range between 40 and 500 DEG C. The result of the treatment process is a liquid mixture of hydrocarbons of various structure and molecular weight in which the insoluble packaging constituents are dispersed. These insoluble packaging constituents, such as cellulose residues and aluminium, are separated from the liquid phase. The separation of the insoluble packaging constituents is followed according to the invention by the separation of the dissolved polymer component from the liquid mixture.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

Offenlegungsschrift
DE 42 14 527 A 1

21 Aktenzeichen: P 42 14 527.9
22 Anmeldetag: 7. 5. 92
43 Offenlegungstag: 20. 1. 94

(51) Int. Cl.⁵:
B 09 B 3/00
 D 21 C 5/02
 D 21 B 1/12
 C 10 G 55/04
 B 29 B 17/02
 C 08 J 11/08

DE 42 14 527 A 1

71) Anmelder:
VAW Aluminium AG, 53117 Bonn, DE

(72) Erfinder:
Thome, Roland, Dr., 5300 Bonn, DE; Unger, Baldur,
Dr., 6421 Reichmannsdorf, DE; Gruber, Peter, 5210
Troisdorf, DE; Tißler, Arno, Dr., 5300 Bonn, DE;
Schubert, Jürgen, 5307 Wachtberg, DE

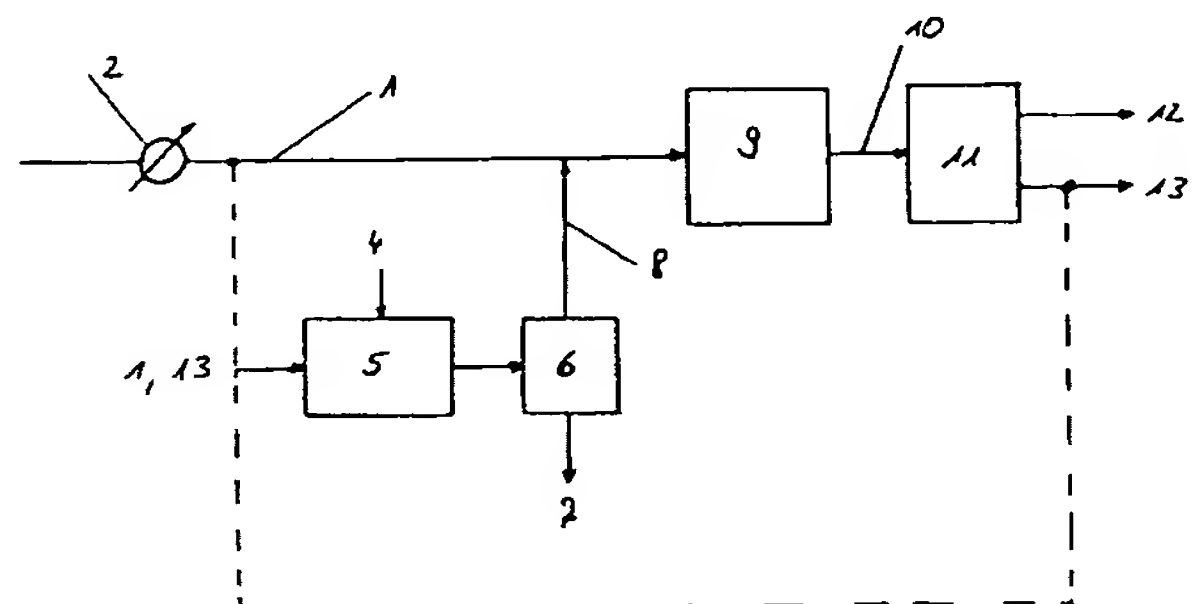
56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

| | |
|----|--------------|
| DE | 41 14 434 A1 |
| DE | 40 29 880 A1 |
| DE | 40 28 999 A1 |
| DE | 40 23 907 A1 |
| DE | 38 17 437 A1 |
| DE | 25 37 297 A1 |
| US | 34 76 526 |

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Aufbereitung von Verpackungsmaterialien

57) Es war ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zur Aufbereitung von Verpackungsmaterialien, die synthetische Polymere enthalten, zu entwickeln. Dabei sollte insbesondere der Polymeranteil in Produkte umgewandelt werden, die ohne Einschränkungen, insbesondere im Hinblick auf Verunreinigungen, nutzbar bzw. weiterverarbeitbar sind. Die in Verpackungsverbunden enthaltenen weiteren Komponenten, wie z. B. Karton bzw. Papier und Metall (insbesondere Aluminium), sollen vollständig als stofflich wiederverwertbare Einzelkomponenten erhalten werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die aufzubereitenden Verpackungsmaterialien behandelt mit einem Lösungsmittel, bestehend aus aliphatischen, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Mischungen, wie sie als Siedefractionen der primären und sekundären Erdölverarbeitung entstehen und deren Siedegrenzen im Bereich zwischen 40 und 340°C liegen. Die Polymeranteile des Verpackungsmaterials werden im Lösungsmittel gelöst, wobei ein flüssiges Gemisch aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur und Molekülmasse gebildet wird. Gleichzeitig werden nicht lösliche Verpackungsbestandteile, wie z. B. Karton bzw. Papier und Metall (Aluminium), voneinander getrennt. Nach Abtrennung nicht löslicher Verpackungsbestandteile wird das flüssige Gemisch einer thermischen Spaltung unterworfen. Dabei wird ein Gemisch aus Spaltprodukten mit Monomerencharakter gebildet, das auf bekannte Weise in die ...



DE 42 14 527 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11.93 308 063/8

8/50

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Verpackungsmaterialien, die ein oder mehrere synthetische Polymere enthalten, insbesondere Verpackungsverbunde, unter Auflösung des Polymeranteils in einem Lösungsmittel und separater, vollständiger Rückgewinnung von nicht löslichen Verpackungsbestandteilen.

Verpackungen, die ein oder mehrere synthetische Polymere enthalten, insbesondere solche, die aus einem Verbund von unterschiedlichen Materialien (synthetische Polymere, Karton bzw. Papier, Metallfolie) bestehen, haben in den vergangenen Jahren einen wesentlichen Anteil am Verpackungsmittelmarkt erobert. Derzeit werden in Deutschland jährlich ca. 160 000 Tonnen an unterschiedlichen Verbundverpackungen verbraucht. Die wesentlichen Vorteile derartiger Verpackungsmaterialien liegen in ihrer (massebezogen) hohen Aufnahmekapazität sowie in dem, von keinem vergleichbaren Material erreichten Konservierungseffekt begründet. Nachteilig ist, daß die genannten Verbunde naturgemäß größtenteils lediglich als Einwegverpackungen genutzt werden können und somit bislang nach einmaligem Gebrauch dem Hausmüll zuzuordnen waren.

Im Zusammenhang mit der in den zurückliegenden Jahren aufgrund der stetig anwachsenden Mengen an Müll (insbesondere Hausmüll) und der damit verbundenen Problematik der schadstoffarmen bzw. -freien Beseitigung, die ihre Widerspiegelung in einer verschärften Umweltgesetzgebung findet, ergibt sich die Notwendigkeit, möglichst wenig Müll zu deponieren bzw. energetisch zu nutzen (Müllverbrennung), sondern bevorzugt stofflich wiederzuverwerten [J.-P. Wetzel, Swiss Chem 3 (1992) 17].

Dies ist bei der überwiegenden Zahl von Einstoffmaterialien realisierbar. Größere Probleme ergeben sich hingegen beim stofflichen Recycling von Verbundmaterialien. Hier ist der eigentlichen Rückführung in den Stoffkreislauf in jedem Fall ein mehr oder weniger aufwendiger Trennprozeß voranzustellen. Bisher bekannte Verfahren zum Recycling von Verpackungsverbundmaterialien beruhen auf Löse-Rückgewinnungs- bzw. thermisch-abbauenden Trennverfahren. So wird beispielsweise der organische Anteil in Verpackungsverbunden pyrolytisch zersetzt, wobei ein Pyrolyseprodukt in Form von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen entsteht, welches teils energetisch, teils (katalytisch-) stofflich verwertet werden kann, sowie die Metallkomponente in praktisch reiner Form zurückbleibt. Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß der überwiegende Teil des Einsatzproduktes nur energetisch verwertet werden kann und außerdem in einem derartigen Pyrolyseprozeß ökologisch bedenkliche Stoffe entstehen können.

Weiterhin sind Verfahren bekannt, bei denen die Metallkomponente selektiv aus den Verbunden herausgelöst wird und die Karton- bzw. Kunststofffraktionen in reiner Form zurückbleiben (JP-B-77034439). Bei derartigen Verfahren ist von Nachteil, daß die gelöste Metallkomponente (meist Aluminium in Form einer entsprechenden Salzlösung) gegenüber der elementaren Form von geringerem Wert ist. Verfahren, die die Trennung der Verbundstoffe durch "Anlösen" der Metallkomponente bewirken, haben den Nachteil, daß ein Teil der Metallkomponente in Lösung geht und sich damit in der Lösekomponente anreichert, andererseits die Lösekomponente zumindest partiell vom Polymeranteil aufgenommen wird und damit eine direkte Wiederverwendung desselben erheblich erschwert.

Verfahren zur Auflösung des Polymeranteils in Verbunden sind ebenfalls bekannt (DE 26 39 864, JP-A-51020976, JP-A-53030675). Bei diesen Verfahren ist nachteilig, daß das (gegebenenfalls fraktionierte) gelöste Polymer (bzw. Polymerengemisch) anschließend aus der Lösung durch Ausfrieren oder Extraktion wiedergewonnen werden soll. Neben dem relativ hohen apparativen und stofflichen Aufwand ist auch bei diesen Verfahren stets damit zu rechnen, daß ein Teil des Lösungs- bzw. des Extraktionsmittels als Rückstand im Polymeren verbleibt und einer einfachen Wiederverwendung entgegensteht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zur Aufbereitung von Verpackungsmaterialien, die ein oder mehrere synthetische Polymere enthalten, insbesondere Verpackungsverbunde, zu entwickeln. Die Nachteile der bekannten Verfahren sollen dabei weitestgehend vermieden werden. Es soll insbesondere der Polymeranteil in Produkte umgewandelt werden, die ohne Einschränkungen, insbesondere im Hinblick auf Verunreinigungen, nutzbar bzw. weiterverarbeitbar sind. Die in Verpackungsverbunden enthaltenen weiteren Komponenten, wie z. B. Karton bzw. Papier und Metall (insbesondere Aluminium), sollen dabei vollständig als stofflich wiederverwertbare Einzelkomponenten erhalten werden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die aufzubereitenden Verpackungsmaterialien behandelt mit einem Lösungsmittel bestehend aus aliphatischen, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Mischungen, wie sie als Siedefractionen der primären und sekundären Erdölverarbeitung entstehen und deren Siedegrenzen im Bereich zwischen 40 und 340°C liegen. Die Polymeranteile des Verpackungsmaterials werden im Lösungsmittel gelöst, wobei ein flüssiges Gemisch aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur und Molekülmasse gebildet wird. Gleichzeitig werden nicht lösliche Verpackungsbestandteile, wie z. B. Karton bzw. Papier und Metall (Aluminium), voneinander getrennt. Nach Abtrennung nicht löslicher Verpackungsbestandteile wird das flüssige Gemisch einer thermischen Spaltung unterworfen.

Dabei wird ein Gemisch aus Spaltprodukten mit Monomerencharakter gebildet, das auf bekannte Weise in die entsprechenden Einzelstoffe zerlegt werden kann. Die verbleibenden nicht löslichen Verpackungsbestandteile können ebenfalls unter Anwendung bekannter Verfahren in die entsprechenden Einzelkomponenten separiert werden. Auf diese Weise gelingt ein abproduktfreies Recycling sämtlicher Bestandteile der eingesetzten Verpackungsmaterialien.

Als feste Einsatzstoffe des erfindungsgemäßen Verfahrens dienen insbesondere Verpackungsverbunde, die aus Kombinationen der Systeme synthetisches Polymer/Metall und/oder synthetisches Polymer/Metall/Karton bzw. Papier. Mit dem Begriff "synthetische Polymere" werden im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung

insbesondere auch Kunststoffe der Typen: Polyolefine, Polyester, Polyamide und Polyurethane bezeichnet. Diese Stoffe werden unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens praktisch vollständig gelöst. Metallische Komponente der Einsatzstoffe ist vorzugsweise Aluminium. Besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind Verpackungsverbunde, bei denen die Kartonkomponente vorher in einem dem Fachmann bekannten Verfahren des Celluloserecycling aus dem Verbund abgetrennt wurde. Die in diesem Fall verbleibenden Metall/Polymer-Verbunde werden auch als "rejects" bezeichnet. Des weiteren können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Verpackungsmaterialien aufbereitet werden, die weder Metall- noch Karton- bzw. Papierkomponenten enthalten.

Als Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich insbesondere Leichtbenzin, Pyrolysebenzin, Naphta, Gas- oder Mittelöle sowie deren Folgeprodukte, wie z. B. Diesel-, Heizöle oder Paraffinfraktionen, wobei höhersiedende Gemische aus verarbeitungstechnischen Gründen bevorzugt werden. Die Verwendung dieser Lösungsmittel gewährleistet einerseits die Auflösung der im Verpackungsmaterial enthaltenen synthetischen Polymere und gleichzeitig eine vollständige Abtrennung nicht löslicher Verpackungsbestandteile, wie z. B. Papier und Aluminium. Zudem wird es möglich, das bei der Auflösung erhaltene flüssige Gemisch durch eine thermische Spaltung in ein Gemisch aus Spaltprodukten mit Monomerencharakter umzusetzen.

Die bei der Behandlung des Verpackungsmaterials eingestellte Temperatur liegt zwischen 0 und 340°C. Unterhalb von 0°C ist nur eine allenfalls geringe Auflösungsgeschwindigkeit des Polymeranteils zu erzielen. Mit zunehmender Temperatur steigt die Auflösungsgeschwindigkeit, wobei die maximal anwendbare Temperatur bestimmt wird durch die Siedegrenze des verwendeten Lösungsmittels. Eine Temperatur von 340°C sollte daher nicht überschritten werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden vorzugsweise Temperaturen im Bereich zwischen 70 und 150°C angewendet. Die Lösetemperatur liegt dann etwa im Temperaturbereich des vorerhitzten Rohstoffs einer konventionellen thermischen Spaltanlage.

Die thermische Spaltung des nach Auflösung der Polymerkomponenten und Abtrennung nicht löslicher Verpackungsbestandteile aus der Lösung vorliegenden, flüssigen Gemisches aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur und Molekülmasse wird bei Temperaturen zwischen 400 und 2000°C und einem Druck zwischen 0,1 bis 3,0 MPa durchgeführt. Unterhalb von 400°C entstehen die gewünschten gasförmigen Spaltprodukte nicht bzw. nur in geringen Mengen. Temperaturen von 2000°C sollten nicht überschritten werden, da dies einen unwirtschaftlich hohen Materialaufwand notwendig macht. Die Anwendung hoher Drücke oberhalb von 3 MPa führt zur bevorzugten Bildung flüssiger Spaltprodukte. Gleichzeitig besteht bei derartig hohen Drücken die Gefahr einer Rückreaktion der Spaltprodukte zu Polymeren. Die Anwendung von Unterdruck (< 0,1 MPa) bedingt einen unwirtschaftlich hohen apparativen Aufwand. Im Hinblick auf die Maximierung der Ausbeuten an gasförmigem Spaltprodukt sowie der gewünschten Zusammensetzung des Spaltproduktgemisches hat es sich als besonders günstig erwiesen, die thermische Spaltung bei Temperaturen zwischen 650 und 1200°C und Drücken zwischen 0,1 und 0,3 MPa durchzuführen.

Die thermische Spaltung kann begünstigt werden durch Einbringen von Wasser bzw. Wasserdampf. Dadurch kann einerseits eine unzulässig starke Koksablagung verhindert werden. Andererseits wird durch diese Maßnahme eine Rückreaktion der Spaltprodukte zu Polymeren weitgehend unterdrückt. Die einzubringende Menge an Wasser bzw. Wasserdampf richtet sich im wesentlichen nach der Art des in der Lösestufe verwendeten Lösungsmittels. Dabei erfordert der Einsatz höhersiedender, wasserstoffärmerer Fraktionen die Zugabe größerer Mengen an Wasser bzw. Wasserdampf, um die Bildung der gewünschten olefinischen Monomeren zu fördern und gleichzeitig eine starke Koksablagung in der Anlage zu vermeiden. Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die eingebrachte Menge an Wasser bzw. Wasserdampf bevorzugt zwischen 0,1 und 100 prozentualen Masseanteilen, bezogen auf das organische Einsatzprodukt.

In vorteilhafter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die thermische Spaltung des in der Lösestufe gebildeten Gemisches aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur und Molekülmasse in Anlagen durchgeführt, deren Kernstück aus einem oder mehreren Strömungsrohrreaktoren besteht, die angepaßt an den jeweiligen Anwendungsfall in unterschiedlicher Art und Weise angeordnet und beheizt sein können. Der Einsatz derartiger Strömungsreaktoren erlaubt eine einfache Steuerung der Verweilzeit, so daß die Zusammensetzung des Spaltproduktes sehr leicht in die gewünschte Richtung gelenkt werden kann. Eine Rückvermischung findet in diesen Reaktoren nicht statt und unerwünschte Rückreaktionen der Spaltprodukte zu Polymeren werden unterdrückt.

Überraschend ist, daß im Ergebnis einer derartigen thermischen Spaltung der in der Lösestufe gebildeten "Polymerlösungen" große Mengen an organischen Stoffen mit Monomerencharakter entstehen, wobei die Zusammensetzung des Spaltproduktgemisches im wesentlichen durch das eingesetzte Lösungsmittel bestimmt wird und weitgehend unabhängig von der Art der gelösten Polymere ist.

Als Hauptprodukte der thermischen Spaltung entstehen Ethylen, Propylen und Butene, daneben weitere Gase, wie z. B. Ethan, Propan, Butane, und Flüssigprodukte, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol, mit Monomerencharakter. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte kann auf bekannte Weise erfolgen, z. B. in Analogie zum Prozeß des Naphta-Steammcrackens (K. Weissmehl u. H.-J. Arpe: "Industrielle Organische Chemie", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988, S. 68ff.).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren in den Stofffluß einer petrochemischen Raffinerie eingebunden. Fig. 1 zeigt grundsätzliche Möglichkeiten einer derartigen Einbindung. Zur Einbindung wird ein Teil der Anlage gewählt, in dem eine Siedefraktion 1 einem Steamcracker 9 zugeführt wird. In dem Steamcracker 9 wird die thermische Spaltung der Siedefraktion durchgeführt, wobei ein Spaltproduktgemisch 10 entsteht. Das Spaltproduktgemisch 10 wird in einer Trennstufe 11 in ein Gasprodukt 12 und ein Flüssigprodukt 13 zerlegt.

Als Lösungsmittel in der Lösestufe 5 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann entweder ein Teil der Siedefraktion 1 oder ein Teil des Flüssigproduktes 13 verwendet. Mit dem jeweiligen Lösungsmittel wird das

Verpackungsmaterial 4 unter erfindungsgemäßen Bedingungen behandelt. Das erhaltene flüssige Gemisch 8 aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur und Molekülmasse wird nach Abtrennung 6 nicht löslicher Verpackungsbestandteile 7 der dem Steamcracker 9 zufließenden Siedefraktion 1 zugegeben. Gegebenenfalls wird die Siedefraktion 1 in einem Vorerhitzer 2 auf die für die Behandlung des Verpackungsmaterials notwendige Temperatur gebracht. Im Steamcracker 9 wird das aus der Lösestufe 5 erhaltene flüssige Gemisch 8 zusammen mit der Siedefraktion 1 thermisch gespalten. Die Zusammensetzung des dabei erhaltenen Spaltproduktgemisches kann hierbei durch entsprechende Einstellung des Mischungsverhältnisses zwischen dem flüssigen Gemisch 8 und der Siedefraktion 1 in die gewünschte Richtung gesteuert werden.

Nicht lösliche Verpackungsbestandteile unterschiedlicher Art, wie z. B. Karton bzw. Papier und Aluminium, werden unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb der Lösestufe voneinander getrennt. Nach Abtrennung der nicht gelösten Verpackungsbestandteile aus der Lösung liegen diese als mechanisches Gemisch vor und können daher auf einfache Weise in die entsprechenden Einzelstoffe separiert werden. Diese Aufteilung kann z. B. erfolgen durch Anwendung der Wirbelstromabscheidetechnologie, gegebenenfalls nach vorgeschalteter Trocknung des mechanischen Gemisches.

Aus einem Verpackungsverbund, der z. B. aus Kombinationen der Systeme synthetisches Polymer/Aluminium/Karton besteht, kann die Kartonkomponente in einem der Lösestufe vorangestellten Prozeß z. B. in einer wäßrigen Phase vom Verbund abgelöst und abgetrennt werden. Nach Auflösung des Polymeranteils in der Lösestufe bleibt in diesem Fall die reine Metallkomponente zurück.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In diesem Beispiel wird ein industrielles Kohlenwasserstoffgemisch im Naphtha-Siedebereich einer thermisch-spaltenden Behandlung gemäß Beispiel 6 unterworfen.

Beispiel 2

15 g eines Verpackungsmaterials, welches zu 100% aus Polyethylen besteht, werden zerkleinert und unter Rühren in 500 ml eines Kohlenwasserstoff-Gemisches im Siedebereich von Dieselkraftstoff eingebracht. Das Gemisch wird auf 70°C erhitzt, wobei das Polyethylen vollständig in Lösung geht. Dieses Gemisch wird einer thermisch-spaltenden Behandlung gemäß Beispiel 6 unterworfen.

Beispiel 3

30 g eines "reject"-Materials, welches sich nach vorheriger Abtrennung der Kartonkomponente im Cellulose-Recycling aus dem System Polyethylen/Aluminium/Polyethylen mit einem Polymeranteil von ca. 80 Massenteilen in Prozent zusammensetzt, werden unter Rühren einem Kohlenwasserstoffgemisch im Siedebereich von Naphtha (Rohbenzin) zugesetzt. Nach Erhitzen dieses Gemisches auf 100°C haben sich beide Polymerkomponenten vollständig aufgelöst. Die zurückbleibende Aluminiumkomponente wird durch Filtration abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Das anfallende Gemisch aus organischen Substanzen unterschiedlicher Struktur und Molekülmasse wird einer thermisch-spaltenden Behandlung gemäß Beispiel 6 unterworfen.

Beispiel 4

30 g eines Verpackungsverbundes, welcher sich aus dem System Polyethylen/Karton/Polyethylen/Aluminium/Polyethylen mit einem Polymeranteil von ca. 10 Massenteilen in Prozent zusammensetzt, wird zerkleinert und unter Rühren einem Kohlenwasserstoff-Gemisch im Siedebereich von Naphtha (Rohbenzin) zugesetzt. Das Gemisch wird auf 75°C erhitzt, wobei alle Polyethylenanteile vollständig in Lösung gehen. Das Gemisch wird durch Filtration über eine Fritte der Porenweite DIN-G-1 getrennt. Auf der Fritte verbleiben Karton- und Aluminiumteilchen, die über einen Zeitraum von 2 Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 0,01 MPa und einer Temperatur von 150°C getrocknet und schließlich mechanisch getrennt werden. Die anfallende Polymeren-haltige organische Phase wird einer thermisch-spaltenden Behandlung gemäß Beispiel 6 unterworfen.

Beispiel 5

30 g eines Verpackungsverbundes, welcher sich aus dem System Polyethylen/Karton/Polyethylen/Aluminium/Polyethylen mit einem Polymeranteil von ca. 10 Massenteilen in Prozent zusammensetzt, wird zerkleinert und einem Paraffingemisch aus dem Molsieb-Trennprozeß der Erölverarbeitung unter Rühren bei einer Temperatur von 75°C zugegeben. Die Polyethylenkomponente wird in kurzer Zeit völlig aufgelöst und die verbleibenden Karton- und Aluminiumreste durch Heißfiltration abgetrennt. Diese Restteilchen werden im Vakuumtrockenschrank getrocknet und anschließend manuell sortiert.

Beispiel 6

Die thermisch-spaltende Behandlung des im Ergebnis des Lösens der Polymerkomponenten entstehenden Gemisches aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur und Molekülmasse erfolgte in einem Quarzglas-Laborrohrreaktor mit elektrischer Heizung bei einer Reaktorausgangstemperatur von 830°C und Normaldruck (0,1 MPa). Dem organischen Ausgangsgemisch wurde jeweils die gleiche Masse an Wasser zugesetzt und dieses

Gesamtgemisch bei 80°C unter intensivem Rühren emulgiert. Das Reaktionsprodukt wurde unmittelbar nach Austritt aus dem Reaktionsrohr durch eine mit Wassereis/Wasser gefüllte Kühlfalle geleitet und dabei Flüssig- und Gasprodukt voneinander getrennt. Die Analyse der Produkte erfolgte, getrennt nach Gas- und Flüssigprodukt, mit Hilfe der Kapillargaschromatographie. Die ermittelten Produktzusammensetzungen (in prozentualen Masseanteilen) sind in Tabelle 1 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß in jedem Fall Produkte mit Monomerencharakter entstehen, die mengenmäßig stets im Bereich des praxisnahen Vergleichsbeispiels (Einsatzprodukt: reines Naphtha) liegen. Die Produktzusammensetzung wird im wesentlichen vom eingesetzten Polymerenlösungsmittel und weniger vom gelösten Polymeren selbst bestimmt. Das entstehende Produktgemisch läßt sich somit prinzipiell in die konventionellen Stoffflüsse einer petrochemischen Raffinerie einbeziehen.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, die bei der thermischen Spaltung von bei der Trennung von Verpackungsverbunden anfallenden Kohlenwasserstoffgemischen entstehen

org. Einsatzprodukt
gemäß Beispiel

1
(Vgl.-bsp.)

2

3

4

Reaktionsprodukt:

| | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| CO, CO ₂ | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 2,1 |
| H ₂ | 1,0 | 0,8 | 0,7 | 1,1 |
| CH ₄ | 14,3 | 12,3 | 11,5 | 12,1 |
| C ₂ H ₆ | 5,3 | 4,0 | 3,7 | 4,2 |
| C ₂ H ₄ | 28,7 | 24,4 | 21,3 | 24,6 |
| C ₂ H ₂ | 1,1 | 1,0 | 1,1 | 1,1 |
| C ₃ H ₈ | 0,7 | 0,7 | 0,8 | 0,7 |
| C ₃ H ₆ | 12,4 | 10,9 | 10,5 | 9,2 |
| C ₃ H ₄ | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,2 |
| C ₄ H ₁₀ (ges.) | 0,3 | 0,7 | 0,8 | 0,3 |
| C ₄ H ₈ (ges.) | 8,1 | 10,1 | 10,5 | 9,2 |
| C ₄ H ₆ dien | 2,2 | 5,1 | 5,1 | 3,9 |
| C ₅ + | 25,5 | 29,5 | 33,5 | 29,3 |
| Aromaten, ges. | 10,5 | 11,5 | 12,1 | 17,2 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Verpackungsmaterialien, die ein oder mehrere synthetische Polymere enthalten, insbesondere Verpackungsverbunde, unter Auflösung des Polymeranteils in einem Lösungsmittel und separater, vollständiger Rückgewinnung von nicht löslichen Verpackungsbestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren zumindest die folgenden Verfahrensschritte umfaßt

a) Behandlung der Verpackungsmaterialien mit einem Lösungsmittel bestehend aus aliphatischen, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Mischungen, wie sie als Siedefrak-tionen der primären und sekundären Erdölverarbeitung entstehen und deren Siedegrenzen im Bereich zwischen 40 und 340°C liegen, bei Temperaturen zwischen 0 und 340°C, wobei der Polymeranteil gelöst wird unter Bildung eines flüssigen Gemisches aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struk-tur und Molekülmasse, und wobei nicht lösliche Verpackungsbestandteile voneinander getrennt wer-den,

b) Abtrennung nicht löslicher Verpackungsbestandteile aus dem flüssigen Gemisch,

c) thermische Spaltung des flüssigen Gemisches bei Temperaturen zwischen 400 und 2000°C und einem Druck zwischen 0,1 und 3,0 MPa, wobei das Lösungsmittel zusammen mit den gelösten Polymerbe-standteilen zu Spaltprodukten mit Monomerencharakter umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verpackungsmaterialien Verpackungsver-

bunde bestehend aus Kombinationen der Systeme synthetisches Polymer/Aluminium und/oder synthetisches Polymer/Aluminium/Karton bzw. Papier eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als synthetisches Polymer Einzelstoffe und/oder Kombinationen folgender Polymertypen eingesetzt werden: Polyolefine, Polyester, Polyamide und Polyurethane.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Leichtbenzin, Pyrolysebenzin, Naphtha, Mittel- bzw. Gasöle, Dieselöle, Heizöle und/oder Paraffingemische verwendet werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Verpackungsmaterials bei Temperaturen zwischen 70 und 150°C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Spaltung bei Temperaturen zwischen 650 und 1200°C und einem Druck zwischen 0,1 und 0,3 MPa durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Spaltung in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt wird, wobei die eingebrachte Menge an Wasserdampf 0,1 bis 100,0 prozentuale Masseanteile, bezogen auf das flüssige organische Einsatzprodukt, beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Spaltung in einem Aggregat durchgeführt wird, das nach dem Verfahrensprinzip eines Strömungsrohrreaktors arbeitet.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren integriert ist in einen Anlagenbereich einer petrochemischen Raffinerie, in dem eine Siedefraktion (1) einem Steamcracker (9) zugeführt wird, wobei das nach Umsetzung des Lösungsmittels mit dem Verpackungsmaterial (4) und Abtrennung nicht löslicher Verpackungsbestandteile (7) erhaltene flüssige Gemisch (8) aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur und Molekülmasse der Siedefraktion (1) zugemischt wird, und die resultierende Gesamtmischung im Steamcracker (9) thermisch gespalten wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel ein Teil der Siedefraktion (1) verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das im Steamcracker (9) erzeugte Spaltproduktgemisch (10) in ein Gasprodukt (12) und ein Flüssigprodukt (13) zerlegt wird, wobei das erhaltene Flüssigprodukt (13), wie z. B. Pyrolysebenzin, als Lösungsmittel für die Behandlung des Verpackungsmaterials verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem flüssigen Gemisch abgetrennte, nicht gelöste Verpackungsbestandteile in die entsprechenden Einzelstoffe, wie z. B. Aluminium und Karton bzw. Papier, separiert werden.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Verpackungsverbunde, die Karton- bzw. Papierschichten enthalten, vor der Behandlung mit dem Lösungsmittel zunächst von diesen Cellulosebestandteilen befreit werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

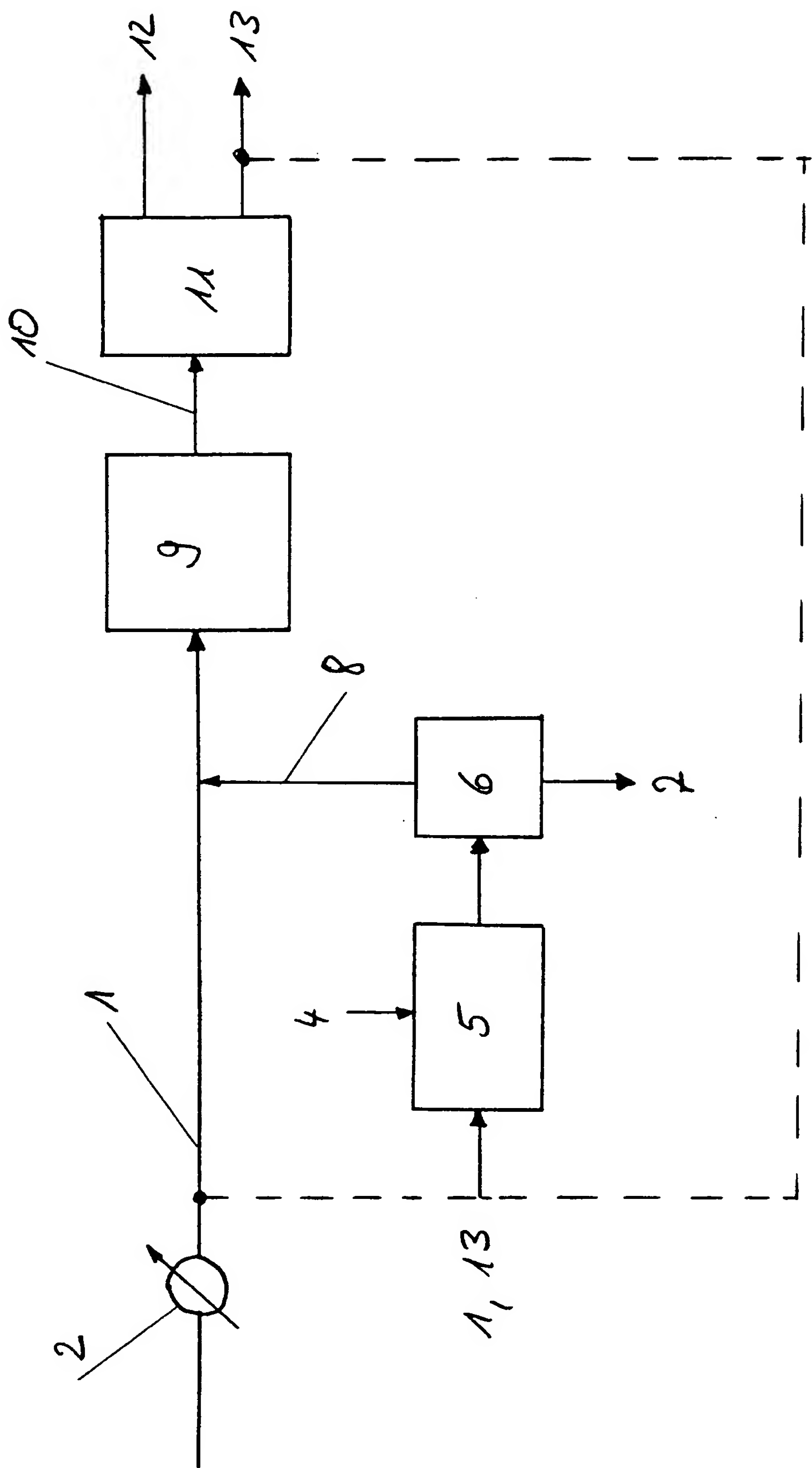


Fig. 1